



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :  G01N 33/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 95/08113  (43) Date de publication internationale: 23 mars 1995 (23.03.95)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/01085		(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Date de dépôt international: 16 septembre 1994 (16.09.94)		
(30) Données relatives à la priorité: 93/11291 17 septembre 1993 (17.09.93)	FR	Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(71) Déposant ( <i>pour tous les Etats désignés sauf US</i> ): ALPHA M.O.S [FR/FR]; CII Montandran, 3, avenue Didier-Daurat, F-31400 Toulouse (FR).		
(72) Inventeurs; et		
(75) Inventeurs/Déposants ( <i>US seulement</i> ): MIFSUD, Jean, Christophe [FR/FR]; 4, rue Laennec, F-31240 Saint-Jean (FR). MOY, Laurent [FR/FR]; 3, rue Chambenois, F-31400 Toulouse (FR).		
(74) Mandataire: MORELLE, Guy; Cabinet Morelle & Bardou, 5, boulevard de la Méditerranée, F-31400 Toulouse (FR).		

(54) Title: METHODS AND DEVICES FOR THE DETECTION OF ODOROUS SUBSTANCES AND APPLICATIONS

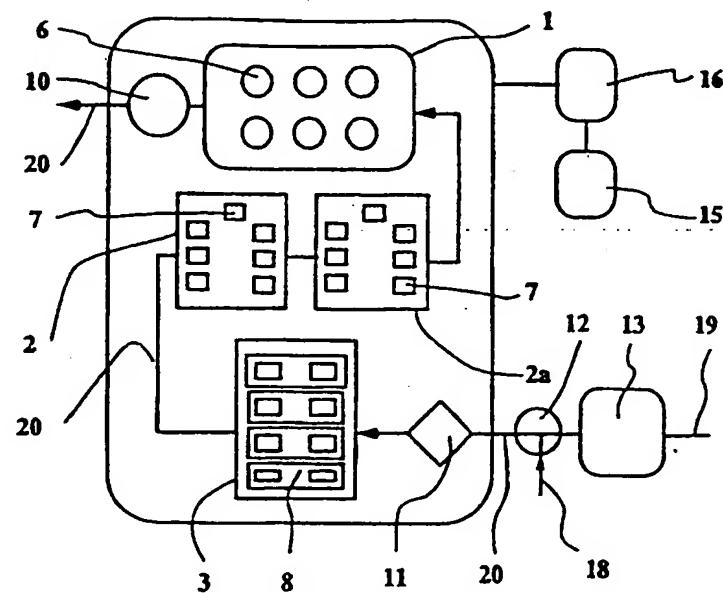
(54) Titre: PROCEDES ET APPAREILS DE DETECTION DES SUBSTANCES ODORANTES ET APPLICATIONS

## (57) Abstract

Device for carrying out a method of odour detection comprising, in particular, a plurality of chambers (1, 2, 2a, 3), each including a plurality of semi-conductor gas sensors (6), conductive polymer gas sensors (7), surface acoustic wave gas sensors (8), as detection means, a variable flow gas pump (10) for forming a gas flow in said chambers (1, 2, 2a, 3), measurement electronic device (16) for operating the detection means (6, 7, 8), a data processing unit (15) for recording in a file the olfactory prints obtained using the detection means, and for comparing the detected impressions with those in the file so that odours may be identified and recognized. Applications, especially to drugs, explosives, body odours and food seals.

## (57) Abrégé

Un appareil permettant de mettre en œuvre un procédé de détection des odeurs comprend notamment une pluralité d'enceintes (1, 2, 2a, 3) comportant chacune respectivement une pluralité de capteurs gaz à semi-conducteur (6), capteurs gaz à polymère conducteur (7), capteurs gaz à onde acoustique de surface (8), comme moyens de détection, une pompe à gaz (10) à débit variable pour établir un débit de gaz dans les enceintes (1, 2, 2a, 3), une électronique de mesure (16) pour exploiter les moyens de détection (6, 7, 8), une unité de traitement de données (15) pour enregistrer dans un fichier des empreintes olfactives obtenues avec les moyens de détection, et comparer des empreintes détectées dans le fichier pour identifier ou de manière des mêmes coordonnées comment ces dernières sont utilisées.



## PROCÉDÉS ET APPAREILS DE DÉTECTION DES SUBSTANCES ODORANTES ET APPLICATIONS

La présente invention se rapporte aux domaines les plus variés, comme l'industrie alimentaire, l'industrie des cosmétiques, parfums et arômes, l'industrie chimique, l'industrie de l'emballage, l'environnement... et d'une façon plus générale à tous les domaines dans lesquels la détection des odeurs ou substances odorantes, ou substances volatiles, appelées indifféremment pour la suite de ce mémoire d'une façon générale substances odorantes ou odeurs, apporte des moyens d'investigation, de contrôle, et d'action sur ces domaines.

La détection des substances odorantes rencontre de nombreuses applications industrielles, notamment dans les processus industriels alimentaires, dans lesquels on peut par exemple déterminer le degré de fraîcheur et la qualité des produits grâce aux substances odorantes qu'ils dégagent. La chromatographie gazeuse, qui consiste en une méthode de détection sélective par séparation moléculaire des composés gazeux, est utilisée comme moyen de contrôle des odeurs. Toutefois, cette méthode comporte certains inconvénients; en effet, les résultats de détection des substances varient notamment selon la méthode d'échantillonnage choisie, le temps d'obtention des résultats est relativement long, et le coût d'un appareil de chromatographie gazeuse ajouté au coût d'un spectromètre de masse nécessaire à l'analyse des résultats est très onéreux.

Les développements récents dans le domaine de la détection des substances odorantes nous enseignent des procédés et appareils de détection possédant des capteurs gaz à semiconducteur, comme moyens de détection des substances odorantes. Les substances odorantes modifient les propriétés électriques des semiconducteurs en faisant varier leurs résistances électriques, et la mesure de ces variations permet de déterminer la concentration en substances odorantes. Ces procédés et appareils de détection des substances odorantes autorisent des temps de détection relativement brefs, de l'ordre de quelques secondes, comparés à ceux donnés par la chromatographie gazeuse, qui sont de l'ordre de quelques minutes à quelques heures. Par contre, les capteurs gaz à semiconducteur nécessitent de travailler à une haute température, jusqu'à 350°C. De plus, ces capteurs ont une bonne sensibilité mais une sélectivité moyenne à l'égard des substances odorantes.

D'autres technologies récentes de capteurs gaz sont maintenant utilisées, entraînant d'autres procédés et appareils de détection des substances odorantes. On rencontre par exemple des appareils possédant des capteurs gaz à polymère conducteur, et des appareils possédant des capteurs gaz à onde acoustique de surface.

Les capteurs à polymère conducteur possèdent un film constitué d'un polymère conducteur sensible aux molécules des substances odorantes, au contact desquelles la résistance électrique de ces capteurs est modifiée. La mesure de la variation de cette résistance permet de déterminer la concentration en substances odorantes. Un avantage de ce type de capteur est de fonctionner à des températures voisines de la température ambiante. On peut aussi obtenir, selon le polymère,

re conducteur choisi, des sensibilités différentes pour détecter des substances odorantes différentes. D'une manière générale, on peut noter que les capteurs à polymère conducteur possèdent une meilleure sélectivité mais sont moins sensibles que les capteurs à semiconducteur.

Les capteurs gaz à onde acoustique de surface comprennent généralement un substrat ayant des caractéristiques piézo-électriques revêtu d'un film de polymère apte à adsorber des substances odorantes. La variation de masse résultante entraîne une variation de sa fréquence de résonance. Ce type de capteur permet de très bonnes mesures massiques des substances odorantes.

Les procédés et appareils de détection des substances odorantes que l'on rencontre comprennent en général plusieurs capteurs afin d'augmenter la sélectivité des substances odorantes mais tous les capteurs utilisent une même technologie, c'est à dire semiconducteur ou polymère conducteur ou onde acoustique de surface. De ce fait les possibilités de détection des substances odorantes sont limitées notamment à la sensibilité et la sélectivité des capteurs données par une seule technologie. D'autre part, ces appareils utilisent des procédés de transport des substances odorantes, dans une enceinte de détection comportant les capteurs, par convection naturelle. Ce qui augmente notamment de façon sensible le temps de détection des substances odorantes et donc la durée des procédés de détection, ceci d'autant plus que la volatilité du produit testé est faible.

La présente invention permet de remédier à ces inconvénients, plus précisément elle consiste en un procédé de détection des substances odorantes ou volatiles caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes :

- munir au moins une première et une deuxième enceintes respectivement de premiers et deuxièmes moyens de détection, lesdits premiers moyens de détection comprenant une pluralité de capteurs gaz à semiconducteur, ou une pluralité de capteurs gaz à polymère conducteur, ou une pluralité de capteurs gaz à onde acoustique de surface, lesdits deuxièmes moyens de détection comprenant une pluralité de capteurs gaz à semiconducteur, ou une pluralité de capteurs gaz à polymère conducteur, ou une pluralité de capteurs gaz à onde acoustique de surface, lesdits capteurs gaz à semiconducteur, capteurs gaz à polymère conducteur, capteurs gaz à onde acoustique de surface possédant des propriétés électriques ou piézo-électriques sensibles aux molécules desdites substances odorantes ou volatiles,
- tester les propriétés électriques ou piézo-électriques de chacun desdits premiers et deuxièmes moyens de détection, ceux-ci étant en contact avec un débit variable contrôlé de gaz, pour effectuer une initialisation desdits premiers et deuxièmes moyens de détection avant la présence desdites substances odorantes ou volatiles,
- transporter lesdites substances odorantes ou volatiles d'un premier échantillon dans lesdites première et deuxième enceintes au moins, dans ledit débit variable contrôlé de gaz,
- mesurer les propriétés électriques ou piézo-électriques, pendant un intervalle de temps déterminé, de chacun desdits premiers et deuxièmes moyens de détection en présence dudit débit va-

riable contrôlé de gaz comportant lesdites substances odorantes ou volatiles, relativement à l'adi-  
te initialisation, pour obtenir des données qualitatives et quantitatives sur lesdites substances  
odorantes ou volatiles,

- nettoyer lesdits premiers et deuxièmes moyens de détection par un balayage de ces derniers  
avec un gaz, pour initialiser lesdits premiers et deuxièmes moyens de détection.

Le transport des substances odorantes d'un échantillon dans un débit variable contrôlé de  
gaz, permet de réaliser des détections très rapides de substances odorantes, de l'ordre de  
quelques secondes. De plus, cette caractéristique permet de se rapprocher des conditions de  
transport des substances odorantes dans un nez biologique, et permet d'assurer la reproductibi-  
lité des procédés de détection selon l'invention en contrôlant les conditions de transport des  
substances odorantes, ce qui n'est pas le cas dans les procédés de l'art antérieur avec des  
moyens de convection naturelle non contrôlés. Les moyens utilisés pour réaliser ledit débit va-  
riable contrôlé de gaz sont avantageusement constitués d'au moins une pompe à débit variable,  
ladite pompe étant également avantageusement utilisé pour établir un débit variable contrôlé de  
gaz pendant le test des propriétés électriques et/ou piézo-électriques et le nettoyage des moyens  
de détection. Le gaz utilisé peut être l'air ambiant, purifié le cas échéant. Pendant la phase de  
mesure des propriétés électriques et/ou piézo-électriques, le débit de gaz peut être diminué ou  
augmenté selon que les substances odorantes deviennent respectivement plus ou moins volatiles  
tout au long de l'intervalle de temps de mesure.

Selon une caractéristique avantageuse, le procédé selon l'invention consiste à munir une  
troisième enceinte de troisièmes moyens de détection, lesdits troisièmes moyens de détection  
comportant une pluralité de capteurs gaz à semiconducteur, ou une pluralité de capteurs gaz à  
polymère conducteur, ou une pluralité de capteurs gaz à onde acoustique de surface.

L'intérêt de cette caractéristique est de munir le procédé selon l'invention de trois moyens  
de détection différents afin d'obtenir une sensibilité et une sélectivité générale de détection plus  
importante. En effet, comme cela a été développé en début de mémoire, les différents types de  
capteurs, à semiconducteur, à polymère conducteur, ou à onde acoustique de surface ont cha-  
cun des caractéristiques différentes qui se complètent : bonne sensibilité pour les capteurs à se-  
miconducteur, bonne sélectivité pour les capteurs à polymère conducteur, bonne mesure mas-  
sique pour les capteurs à onde acoustique de surface.

Selon une caractéristique avantageuse, le procédé selon l'invention comprend au moins un  
enregistrement desdites données qualitatives sur lesdites substances odorantes, à un instant dé-  
terminé, pour constituer un fichier de substances odorantes.

Cette caractéristique permet de réaliser un fichier, notamment par l'intermédiaire d'une  
unité de traitement de données, dans lequel sont enregistrées les données fournies par les me-  
sures effectuées sur des substances odorantes connues, sous forme d'empreintes olfactives.  
Les substances odorantes sont caractérisées ainsi chacune par une empreinte olfactive qui lui est  
propre, ladite empreinte olfactive étant composée de données fournies par chacun des moyens

de détection. Il faut relever que cette empreinte olfactive peut évoluer tout au long de l'intervalle de temps de mesure selon notamment le degré de volatilité des substances odorantes, ou la valeur du débit variable de gaz.

Un opérateur peut avantageusement visualiser les données des mesures par l'intermédiaire 05 d'un moniteur connecté à l'unité de traitement de données, lesdites données pouvant être présentées sous toutes formes connues et largement répandues comme des histogrammes, des courbes, des nuages de points, des représentations en étoile, et plus généralement toutes formes de représentations bidimensionnelles ou tridimensionnelles.

Selon une caractéristique avantageuse, le procédé selon l'invention comprend au moins les 10 étapes supplémentaires suivantes:

- transporter lesdites substances odorantes ou volatiles d'un deuxième échantillon dans lesdites première et deuxième enceintes au moins, dans un débit variable contrôlé de gaz,
- mesurer les propriétés électriques ou piézo-électriques, pendant un intervalle de temps déterminé, de chacun desdits premiers et seconds moyens de détection en présence dudit débit variable contrôlé de gaz comportant lesdites substances odorantes ou volatiles, relativement à ladite initialisation, pour obtenir des données qualitatives et quantitatives sur lesdites substances odorantes ou volatiles,
- comparer lesdites données avec ledit fichier de substances odorantes ou volatiles, simultanément ou postérieurement aux mesures elles-mêmes, ladite comparaison s'effectuant au plus 20 pendant la totalité dudit intervalle de temps de mesure, de manière à au moins identifier, au plus reconnaître au moyen d'un réseau de neurones, le cas échéant, les substances odorantes ou volatiles détectées.

La réalisation d'un fichier d'empreintes olfactives donne la possibilité d'introduire une étape de comparaison dans le procédé selon l'invention, pour la détection de substances odorantes de produits inconnus d'un opérateur. En effet, les données de mesure constituant une empreinte olfactive à un instant déterminé, peuvent être transmises avantageusement tout au long de l'intervalle de temps de mesure du produit inconnu, à l'unité de traitement de données qui compare l'empreinte aux empreintes olfactives présentes dans le fichier, et qui informe, par exemple au moyen d'un moniteur, l'opérateur que l'on est en présence, soit de substances odorantes connues donc présentes dans le fichier, soit de substances odorantes inconnues donc absentes du fichier. Dans le cas de substances odorantes reconnues par l'unité de traitement de données, l'identité desdites substances peut être communiquée à l'opérateur. Dans le cas contraire, l'unité de traitement informe l'opérateur de substances odorantes inconnues dans le fichier. Cette étape de comparaison et de reconnaissance des substances odorantes est réalisée 30 au moyen d'un logiciel, avantageusement un logiciel de réseau neuronal.

L'opérateur peut choisir d'enregistrer la ou les substances inconnues et créer une nouvelle empreinte olfactive dans le fichier, par exemple dans le but d'identifier les mêmes substances ultérieurement. En effet, l'étape de comparaison peut être constituée d'une simple identification

de substances odorantes inconnues, à partir d'une empreinte olfactive présente dans le fichier, cette étape de comparaison ne nécessitant pas l'utilisation d'un logiciel de réseau neuronal.

Il faut relever que l'étape de simple comparaison des empreintes olfactives apporte l'avantage pratique de pouvoir identifier deux ou plusieurs produits comme étant similaires car possédant des empreintes olfactives identiques.

Il faut noter que dans le cas où la comparaison des données des mesures avec ledit fichier de substances odorantes se fait postérieurement aux mesures elles-mêmes, il est nécessaire d'enregistrer lesdites mesures.

Selon d'autres caractéristiques, le procédé de détection des substances odorantes suivant l'invention comprend des moyens de séparation desdites substances odorantes, lesdits moyens de séparation comprenant avantageusement un dispositif de chromatographie gazeuse.

Ces caractéristiques permettent d'obtenir une empreinte olfactive moléculaire des substances odorantes, lesdits moyens de séparation par chromatographie gazeuse intervenant avant lesdits moyens de détection.

Dans ce cas, le dispositif conventionnel de chromatographie gazeuse sépare préalablement les différentes molécules des substances odorantes, qui sont ensuite transportées par type de molécules vers les moyens de détection, lesdits moyens de détection permettent ensuite d'obtenir une empreinte olfactive pour chacune des molécules, suivant l'un des procédés selon l'invention décrit plus haut. Ce procédé selon l'invention permet notamment d'associer les avantages de la chromatographie gazeuse (séparation moléculaire) aux présents moyens de détection, de façon à constituer notamment un fichier d'empreinte olfactive moléculaire.

L'invention a aussi pour objet, un appareil de détection des substances odorantes ou volatiles permettant de mettre en œuvre les procédés de détection des substances odorantes ou volatiles décrit ci-dessus, et des applications détaillées en fin de mémoire.

D'autres avantages et caractéristiques apparaîtront à la lecture de la description, de deux exemples de mode de réalisation d'un appareil de détection des substances odorantes ou volatiles selon l'invention, et de quelques exemples d'applications qui suivent, accompagnés des dessins annexés, exemples donnés à titre d'illustration sans qu'aucune interprétation restrictive de l'invention ne puisse en être tirée.

La Figure 1 représente un schéma fonctionnel d'un appareil de détection des substances odorantes ou volatiles selon l'invention comprenant quatre enceintes montées en séries.

La Figure 2 représente un schéma fonctionnel d'un appareil de détection des substances odorantes ou volatiles selon l'invention comprenant quatre enceintes montées en parallèles et en séries.

Les Figures 3 à 6 représentent quatre diagrammes d'empreintes olfactives de substances odorantes de deux cafés différents.

La Figure 7 montre un diagramme d'une empreinte olfactive en fonction du temps, provenant d'une huile d'olive.

La Figure 8 montre un diagramme d'une empreinte olfactive de substances odorantes provenant d'un parfum.

La Figure 9 montre un diagramme d'une empreinte olfactive de substances odorantes provenant d'un parfum différent de celui utilisé sur la Figure 4.

05 Les Figures 10, 11, et 12 montrent des diagrammes, représentant les empreintes olfactives provenant respectivement d'un vin de table, de l'éthanol, et du bouquet dudit vin de table.

Les Figures 13, 14, et 15 montrent des diagrammes d'empreintes olfactives provenant de deux explosifs différents, sous des formes et des conditions d'expérience différentes.

10 Les Figures 16, et 17 montrent des diagrammes d'empreintes olfactives en fonction du temps provenant de deux bouchons en liège.

15 L'appareil de détection des substances odorantes représenté sur la Figure 1 comprend, une première 1, une deuxième 2, une troisième 3, et une quatrième 2a enceintes munies respectivement de six capteurs gaz à semiconducteur 6, sept capteurs gaz à polymère conducteur 7, quatre capteurs gaz à onde acoustique de surface 8, sept capteurs gaz à polymère conducteur 7, une pompe à débit variable 10 pour fluides gazeux, une électronique de mesure 15, une unité de traitement de données 16.

Le nombre des capteurs 6, 7, 7, 8 respectif de chaque enceinte 1, 2, 2a, 3 est déterminé de manière à rendre maximales la sensibilité et la sélectivité de l'appareil à l'égard des substances odorantes à détecter.

20 Les quatre enceintes 1, 2, 3, 2a sont montées en séries sur une conduite 20 dans laquelle circule un débit de gaz généré par une pompe 10 à débit variable, lequel est placé en sortie de la dernière 3 enceinte par rapport au sens de circulation du débit de gaz comme indiqué sur la Figure 1. Cette position de la pompe 10 est choisie de telle sorte que celle-ci ne contamine pas les capteurs équipant les différentes enceintes. De ce fait ladite pompe à débit variable établit le 25 débit de gaz dans les quatre enceintes par aspiration. les différents capteurs 6, 7, 8 sont placés dans les enceintes de façon à ce qu'ils soient évidemment en contact avec le débit de gaz. Le débit de gaz réglable sera avantageusement variable entre les valeurs de 5 ml/mn et 500 ml/mn dans le cas d'enceintes placées en séries.

30 L'ordre de placement des quatre enceintes 1, 2, 3, 2a sur la conduite 20 est avantageusement déterminé en fonction des perturbations provoquées par les capteurs de chaque enceinte sur le gaz transportant les substances odorantes à détecter, ou sur les substances odorantes elles-mêmes, et en fonction de leur sensibilité. En conséquence, dans le sens de circulation du débit de gaz, on rencontre tel que le montre la Figure 1, la troisième enceinte 3 munie de capteurs à onde acoustique de surface 8, les deuxième 2 et quatrième enceintes 2a munies de capteurs à polymère conducteur 7, et enfin la première enceinte 1 munie de capteurs à semiconducteur 6, ces derniers travaillant à haute température, modifiant donc le débit de gaz de façon plus importante.

Sur la conduite 20 à l'entrée de la troisième 1 enceinte, un filtre 11 assure une certaine pu-

reté du gaz circulant dans la conduite 20 et les enceintes 1, 2, 2a, 3. Le filtre 11 préserve les capteurs 6, 7, 8 des contaminations provoquées par des impuretés présentes dans le gaz aspiré, par exemple dans l'air ambiant le cas échéant, mais autorise évidemment le passage des substances odorantes.

05 En amont du filtre 11 dans le sens de circulation du débit de gaz, et connectée sur la conduite 20, une vanne 12 à trois voies permet de sélectionner soit une aspiration du gaz à travers la conduite 18 reliée à l'air ambiant, soit une aspiration dans une chambre 13 pour échantillons comprenant des substances odorantes ou des produits dont on désire détecter les substances odorantes, ladite chambre étant reliée par une conduite 19 à l'air ambiant.

10 L'aspiration à travers la conduite 18 est notamment utilisée pour l'étape de test des propriétés électriques et/ou piézo-électriques des capteurs 6, 7, 8, et l'étape de nettoyage des capteurs gaz 6, 7, 8 après un passage des substances odorantes dans les enceintes 1, 2, 3, 2a, des procédés selon l'invention, le cas échéant.

15 L'aspiration à travers la conduite 19 est notamment utilisée pour l'étape de mesure des propriétés électriques et/ou piézo-électriques des capteurs gaz 6, 7, 8 en présence du débit variable contrôlé de gaz comportant les substances odorantes. Ainsi, à son passage dans la chambre 13 pour échantillons, l'air entraîne les substances odorantes, puis traverse le filtre 11, et respectivement les quatre enceintes 3, 2, 2a, 1 comportant les capteurs gaz 8, 7, 6 avant de traverser la pompe 10, et d'être rejeté à l'extérieur de l'appareil de détection. Il peut s'avérer nécessaire de chauffer le produit placé dans la chambre 13 afin de générer ou d'accélérer la production de substances odorantes, notamment si ledit produit est peu volatil. Dans ce cas, la chambre 13 comprend tous moyens de chauffage non polluant, comme par exemple un chauffage électrique par résistance.

20 Il faut remarquer que la présence de la chambre 13 et de la vanne 12 à trois voies n'est pas indispensable au fonctionnement de l'appareil de détection des substances odorantes selon l'invention. En effet, en l'absence de la chambre 13 et de la vanne 12, l'aspiration du débit de gaz ou du débit de gaz comportant les substances odorantes se fait directement à travers la conduite 20 d'entrée dans l'appareil ou directement à travers le filtre 11. Cette configuration (non représentée) de l'appareil suivant l'invention permet notamment la détection de substances odorantes 25 présentes dans un gaz ambiant.

30 Un capteur au moins de température et un capteur au moins d'humidité (tous deux non représentés) pour mesurer respectivement la température du débit de gaz le taux d'humidité du débit de gaz, sont placés, dans au moins une des enceintes. En effet, les paramètres de température et de taux d'humidité influencent les mesures des propriétés électriques et/ou piézo-électriques des capteurs gaz 6, 7, 8, et de ce fait il est nécessaire de connaître la valeur de ces paramètres pour pouvoir effectuer des comparaisons de substances odorantes.

35 L'ensemble des capteurs gaz 6, 7, 8, et les capteurs de température et d'humidité sont connectés à une électronique de mesure 15 permettant, dans les procédés selon l'invention, l'é-

tape de test des propriétés électriques et/ou piézo-électriques des capteurs gaz 6, 7, 8, la mesure de température et de taux d'humidité du débit de gaz, et l'étape de mesure des propriétés électriques et/ou piézo-électriques des capteurs gaz 6, 7, 8 en présence des substances odorantes.

L'électronique de mesure 15 permet d'appliquer indépendamment d'une part une tension électrique réglable aux bornes de chacun des capteurs 6, 7, d'autre part une onde acoustique de surface à chacun des capteurs 8, au moins pour l'étape de test et l'étape de mesure des propriétés électriques et/ou piézo-électriques desdits capteurs lors de l'exécution des procédés selon l'invention.

Le choix d'une tension électrique appliquée aux capteurs 6, 7, et le choix d'une fréquence appliquée aux capteurs 8, lors de l'étape de test en l'absence de substances odorantes mais en présence du débit de gaz, déterminent les valeurs d'initialisation desdits capteurs, par rapport auxquelles seront effectuées les mesures lors de l'étape de mesure des propriétés électriques et/ou piézo-électriques en présence du débit de gaz comportant les substances odorantes.

Chacun des capteurs gaz à semiconducteur 6, chacun des capteurs gaz à polymère conducteur 7, et chacun des capteurs gaz à onde acoustique de surface 8 donnent une information qualitative et quantitative sur les substances odorantes présentes dans les enceintes 1, 2, 2a, 3.

En ce qui concerne les capteurs gaz à semiconducteur 6 et les capteurs gaz à polymère conducteur 7, l'électronique de mesure 15 mesure les valeurs des variations de résistance, tension, ou conductance de ces capteurs comme données quantitatives de substances odorantes. En ce qui concerne les capteurs à onde acoustique de surface 8, l'électronique de mesure 15 mesure la variation de fréquence de résonance des capteurs induite par la masse de molécules de substances odorantes adsorbée par le revêtement de polymère du capteur, comme données quantitatives de substances odorantes présentes.

Les données qualitatives sont fournies par le choix des parties sensibles équipant les capteurs, notamment le choix du polymère pour les capteurs à polymère conducteur 7 et les capteurs à onde acoustique de surface 8, choix effectué en fonction des besoins d'un utilisateur de l'appareil. En ce qui concerne les capteurs à semiconducteur 6, les données qualitatives sont fournies par le choix préalable du type d'oxyde métallique ainsi que notamment le choix de leur température respective de fonctionnement, en fonction des besoins d'un utilisateur. La température est réglable indépendamment pour chaque capteur à semiconducteur 6 au moyen de l'électronique de mesure 15, lors de l'étape de test des propriétés électriques dans les procédés selon l'invention, afin de déterminer une plage d'utilisation optimale desdits capteurs, ces derniers réagissant à des substances odorantes différentes selon que leur température propre est plus ou moins élevée.

Il faut noter qu'à tous moments des procédés de détection des substances odorantes selon l'invention le débit de gaz peut être modifié de façon contrôlée grâce à la pompe à débit variable. Cette caractéristique permet, notamment d'accélérer les procédés de détection dans le cas de détection de substances odorantes de produits peu volatils, ou d'accélérer le temps de réponse des

capteurs dans le cas de détection de substances odorantes en faible quantité.

L'unité de traitement de données 16 reçoit les données qualitatives et quantitatives sur les différentes substances odorantes détectées et mesurées qui lui sont transmis par l'électronique de mesure 15. Cette unité de traitement de données 16 comprend une unité centrale munie de logiciels d'applications (non représentée) et avantageusement un moniteur (non représenté) servant d'interface entre ladite unité centrale et un opérateur. L'unité centrale autorise, l'étape d'enregistrement des données des mesures effectuées par l'électronique de mesure 15, cet enregistrement permettant avantageusement de constituer un fichier de substances odorantes, et l'étape de comparaison des données des mesures avec ledit fichier de substances odorantes.

L'électronique de mesure 15 réalise notamment des mesures sur les capteurs 6, 7, 8 avantageusement de façon continue pendant un intervalle de temps déterminé par l'opérateur selon les besoins. Durant ledit intervalle de temps, l'unité de traitement de données 16 enregistre les données constituées par les résultats des mesures, de manière à fournir à l'opérateur des informations sur les substances odorantes présentes en fonction du temps. Cette caractéristique procure des avantages qui seront développés ultérieurement dans des exemples de détection de substances odorantes selon les procédés suivant l'invention, notamment dans l'exemple de détection de substances odorantes de parfums, illustré par les Figures 8 et 9.

Il faut remarquer que l'enregistrement des données permet à l'opérateur d'être informé, à tout instant de l'intervalle de temps de mesure, des valeurs de la mesure instantanée de tous les capteurs, l'ensemble de ces valeurs instantanées définissant alors une empreinte olfactive des substances odorantes à cet instant. Cette empreinte olfactive peut prendre toutes formes conventionnelles avantageusement sur un moniteur (histogramme, courbe, étoile, etc). L'évolution de l'empreinte olfactive au cours de l'intervalle de temps de mesure peut également être représentée sur le moniteur de toutes façons conventionnelles (courbes multiples, diagramme tridimensionnel, etc).

L'étape de comparaison des données des mesures avec le fichier de substances odorantes peut avoir lieu à tout instant au cours de l'intervalle de temps de mesure ou avoir lieu postérieurement aux mesures. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de procéder à l'enregistrement des données de mesure pendant l'intervalle de temps de mesure.

L'étape de comparaison des données doit être différenciée suivant que l'on désire, identifier deux ou plusieurs substances odorantes, ou reconnaître des substances odorantes.

En ce qui concerne l'identification de deux ou plusieurs substances odorantes, il suffit d'avoir placé dans le fichier, lors d'une première détection au moins, une ou plusieurs empreintes olfactives par rapport auxquelles on désire comparer d'autres substances odorantes. Il faut noter que l'opérateur n'a pas dans ce cas nécessairement besoin de connaître l'identité des substances odorantes placées dans le fichier sous forme d'empreintes olfactives. Ultérieurement, lors des détections suivantes, dans le but de retrouver la ou les substances odorantes enregistrées, l'opérateur comparera les nouvelles empreintes, obtenues comme indiqué dans les paragraphes pré-

cédents, avec celles enregistrées, et effectuera l'identification, le cas échéant.

Il faut indiquer que des substances odorantes identiques peuvent avoir été mesurées ou enregistrées selon des données quantitatives ou des concentrations différentes, ce qui rend la comparaison des empreintes olfactives plus difficile, celles-ci étant différentes malgré l'identité des substances odorantes. De façon à obtenir des empreintes indépendantes de la concentration, l'unité de traitement de données 16 peut effectuer une normalisation des données. C'est à dire ramener toutes les données des capteurs définissant une empreinte olfactive, en proportions égales, jusqu'à une valeur unitaire que l'on fixe avantageusement sur le capteur fournissant la plus forte donnée.

La reconnaissance des substances odorantes par l'appareil selon l'invention, est possible à l'aide de moyens supplémentaires par rapport à la simple identification. En effet la reconnaissance des substances odorantes entraîne que l'appareil possède, d'une part une mémoire de toutes les substances odorantes à reconnaître, et d'autre part des moyens d'appréciation, c'est à dire d'identification ou de différenciation des substances odorantes possédant des empreintes olfactives ressemblantes, similaires, ou différentes.

Dans un premier temps, il est donc nécessaire de placer des empreintes olfactives de substances odorantes, avantageusement dans une mémoire de l'unité centrale de l'unité de traitement de données 16, afin de créer un fichier de substances odorantes connues. L'opérateur associe alors à une ou plusieurs empreintes olfactives le nom de la substance odorante correspondante, dans la mémoire de l'unité centrale. Lesdits moyens d'appréciation sont fournis par un logiciel de réseau neuronal qui traite les données de mesure de chacun des capteurs définissant une empreinte olfactive pour les comparer aux données des empreintes olfactives présentes dans le fichier, et apprécier l'identification, ou la différenciation, ou encore l'absence des substances odorantes détectées par rapport aux substances odorantes présentes dans le fichier. L'opérateur est informé des résultats de la comparaison avantageusement par l'intermédiaire du moniteur qui peut par exemple afficher, le cas échéant, soit le nom de la substance odorante détectée, soit un message "substance odorante inconnue".

Une fois que l'opérateur a obtenu les résultats désirés, il est nécessaire de nettoyer les capteurs avant une autre utilisation. Cette opération est réalisée au moyen de la pompe 10 à débit variable, comme cela a été indiqué plus haut, par balayage des capteurs 6, 7, 8 avec un débit de gaz avantageusement supérieur jusqu'à ce que ces derniers retrouvent leur valeur d'initialisation respective donnée à l'étape de test des propriétés électriques et/ou piézo-électriques. L'électronique de mesure 15 permet de contrôler cette opération. Les capteurs à semiconducteur 6 peuvent être chauffés simultanément pour accélérer l'opération de nettoyage, notamment avec les mêmes moyens que pour le réglage de leur température lors de l'étape de test et d'optimisation des propriétés électriques desdits capteurs 6.

La Figure 2 représente une variante de l'appareil de détection des substances odorantes selon l'invention illustré par la Figure 1. Il s'en différencie par une autre disposition des quatre

enceintes 1, 2, 2a, 3. En effet, les enceintes 1, 3, et le groupe des deux enceintes 2, 2a sont placées en parallèle sur la conduite 20, comme le montre la Figure 2. Il est à noter que les deux enceintes 2, 2a, comportant toutes deux des capteurs à polymère conducteur 7, sont placées en série sur une des branches du montage en parallèle. L'intérêt d'une telle caractéristique est de rendre indépendant la traversée du débit de gaz d'une enceinte par rapport à une autre munie de capteurs d'une technologie différente. Ainsi, on évite les modifications éventuelles du débit de gaz d'une enceinte par rapport à la suivante dans un placement en série, modifications dues au passage du débit de gaz sur les capteurs. De plus, il existe dans ce cas la possibilité d'isoler, selon toutes méthodes connues, au moins une des branches parallèles de la conduite 20, donc d'isoler au moins une enceinte, si désiré, par exemple au moyen de vannes (non représentées).

La pompe 10 à débit variable utilisée sur l'appareil selon l'invention représenté sur la Figure 2 permettra, dans le cas d'enceintes placées en parallèle sur la conduite 20, de pouvoir disposer avantageusement d'un débit de gaz réglable compris entre les valeurs de 5 ml/mn et 500 ml/mn pour chaque enceinte.

L'appareil selon l'invention peut se présenter de façon compacte et portable, d'encombrement relativement réduit. En effet, les enceintes 1, 2, 2a, 3 peuvent posséder chacune un volume de l'ordre du cm<sup>3</sup>, suffisant pour la détection des substances odorantes. L'unité de traitement de données peut elle aussi être d'encombrement très réduit de l'ordre de celui d'une carte électronique. Le moniteur quand à lui peut être un écran à affichage à cristaux liquides ou à diodes, ou un écran cathodique de tailles réduites eux aussi. Ainsi, l'appareil peut aisément se transporter en tous lieux par une seule personne. Dans le cas de détection de substances odorantes présentes notamment dans l'air ambiant, la chambre 13, la vanne à trois voies 12 et les conduites 18, 19 ne sont pas indispensables comme cela a déjà été indiqué précédemment.

Plusieurs expériences de détection de substances odorantes ont été réalisées suivant des procédés et avec des appareils selon l'invention, dont certaines, parmi les plus représentatives vont être maintenant décrites, avec l'aide des Figures 3 à 17.

Une première expérience se rapporte à la détection et la comparaison d'arômes de café, illustrée par les Figures 3 à 6.

Les Figures 3 et 4 représentent respectivement les empreintes olfactives d'un café du Brésil et d'un café du Zaïre, données chacune par un ensemble de six capteurs à semiconducteur. les empreintes sont présentées sous la forme de représentation en étoile, chaque branche correspondant à un capteur. On remarque que la discrimination des deux cafés par leurs empreintes respectives n'est pas évidente, compte tenu d'une sélectivité moyenne de ce type de capteurs.

Les Figures 5 et 6 représentent respectivement les empreintes olfactives des mêmes cafés du Brésil et du Zaïre, données chacune par un ensemble de six capteurs à semiconducteur et quatorze capteurs à polymère conducteur. Les empreintes sont également présentées sous la forme de représentation en étoile, afin de faciliter la comparaison avec les Figures 3 et 4. Les références de 1 à 6 se rapportent aux capteurs à semiconducteur, et les références 7 à 20 se rap-

portent aux capteurs à polymère conducteur.

On constate que les empreintes obtenues avec un tel ensemble de capteurs permettent de discriminer aisément les deux cafés, la partie déterminante de l'empreinte pour la différenciation des cafés étant essentiellement constituée par les capteurs à polymère conducteur.

Une deuxième expérience décrite a été réalisée avec une huile d'olive, illustrée par la Figure 7.

La Figure 7 représente une empreinte olfactive des substances odorantes provenant d'une huile d'olive de Toscane, cette empreinte étant obtenue avec, une enceinte munie de six capteurs à semiconducteur, un débit d'air de 100 ml/mn, et un intervalle de temps de mesure de 60 secondes. La droite des abscisses est graduée en secondes, et la droite des ordonnées est graduée en volts (tension aux bornes des capteurs). L'empreinte est constituée de six courbes correspondant chacune à un capteur. Le diagramme montre des valeurs sensiblement stabilisées à partir de 30 secondes environ, valeurs qui peuvent être enregistrées dans un fichier. Trente cinq empreintes olfactives différentes d'huile (non représentées) ont pu être ainsi discriminées.

Une troisième expérience a été réalisée avec un premier parfum et un deuxième parfum différent du premier, illustrée par les Figures 8 et 9.

La Figure 8 représente une empreinte olfactive fonction du temps du premier parfum imprégné sur une serviette placée dans une chambre d'échantillons chauffée à 40°C. Une enceinte comprenant six capteurs à semiconducteur et une enceinte comprenant sept capteurs à polymère conducteur, montées en série, ont été utilisées pour cette expérience, qui s'est effectuée durant cinq jours avec un débit d'air de 10 ml/mn. Préalablement, les propriétés électriques des capteurs ont été testées durant dix heures en présence de la serviette seule et avec un débit de 10 ml/mn afin d'obtenir une initialisation des capteurs. La droite des abscisses est graduée en heures, et la droite des ordonnées est graduée en volts. La réponse significative de trois capteurs est représentée sur la Figure 8.

La Figure 9 représente une empreinte olfactive fonction du temps du deuxième parfum imprégné sur une serviette placée dans une chambre d'échantillons. Les conditions d'expérience sont identiques à celles concernant le premier parfum, de façon à pouvoir comparer les deux parfums.

La comparaison des Figures 8 et 9 montre que le parfum utilisé dans la Figure 8 a une note plus forte et plus stable dans le temps que le parfum utilisé dans la figure 9, dont l'effet est totalement épuisé au bout de trois jours environ.

Une quatrième expérience a été réalisée avec un vin de table et de l'éthanol, illustrée par les Figures 10, 11, et 12.

Les Figures 10, 11, et 12 montrent des histogrammes, représentant les empreintes olfactives provenant respectivement d'un vin de table, de l'éthanol, et du bouquet dudit vin de table obtenu au moyen de l'unité de traitement de données par différence des empreintes olfactives du vin et de l'éthanol. L'expérience a été réalisée avec une enceinte munie de six capteurs à semi-

conducteur, un débit d'air faible, et les empreintes stabilisées ont été obtenues au bout de trente secondes environ. Chacun des six rectangles, référencés de 1 à 6 sur chaque Figure 10 et 11 représente respectivement la mesure d'un même capteur, au bout de trente secondes environ.

Une cinquième expérience a été réalisée pour reconnaître la formulation originale de siliciums et de polymères au moyen de deux enceintes munies respectivement chacune de six capteurs à semiconducteur et quatre capteurs à onde acoustique de surface. Les solvants résiduels de composés polymères tels que les polypropylènes étant à l'origine de certaines mauvaises odeurs de matériaux plastiques, un ensemble de capteurs de technologies différentes permet de détecter les écarts par rapport à une odeur de référence.

Une sixième expérience concerne la détection et la reconnaissance des drogues.

Les drogues comme la morphine, la cocaïne ou autres produits illicites sont détectées en utilisant un ensemble de capteurs comprenant des capteurs à semiconducteur, des capteurs à polymère conducteur, et des capteurs à onde acoustique de surface. Lorsque les capteurs à onde acoustique de surface sont utilisés seuls avec un nombre de quatre capteurs par exemple, le taux de reconnaissance entre les différentes drogues analysées est de 90% (nombre de drogues reconnues / nombre de drogues analysées). Toutefois, dans ce dernier cas, ce taux de reconnaissance diminue jusqu'à 40% lorsqu'on étudie ces drogues mélangées avec des produits classiques comme le café, les tabacs, et autres poudres ou produits divers de consommation courante. Il est donc nécessaire d'utiliser d'autres technologies de capteurs qui permettent d'obtenir une sélectivité plus grande afin de présenter une empreinte olfactive des drogues, détectable même en présence de plusieurs substances différentes. L'addition aux quatre capteurs à onde acoustique de surface, de six capteurs à semiconducteur permet d'obtenir un taux de reconnaissance de 65%, et l'addition supplémentaire de 14 capteurs à polymère conducteur permet d'augmenter le taux de reconnaissance à une valeur de 85%.

Une septième expérience concerne la détection et la reconnaissance des explosifs, illustrée par les Figures 13, 14, et 15.

La Figure 13 représente les empreintes olfactives de deux explosifs différents, sous forme d'histogramme. Les rectangles foncés représentent un explosif de type C4 et les rectangles clairs représentent un explosif de type Octogène (HMX). Les valeurs de chaque capteur pour chacun des explosifs sont représentées côté à côté pour faciliter une comparaison. Pour réaliser cette expérience, on a utilisé un ensemble de quatre capteurs à onde acoustique de surface et six capteurs à semiconducteur. Les empreintes olfactives des explosifs ont été préalablement enregistrées dans la mémoire de l'unité de traitement de données, ce qui permet d'identifier et de reconnaître ultérieurement un explosif par ses substances volatiles. Sur la droite des abscisses, les références de 1 à 4 se rapportent aux capteurs à onde acoustique de surface, et les références de 5 à 10 se rapportent aux capteurs à semiconducteur. Il est à noter que la variation de fréquence du capteur de référence 4, due à un effet viscoélastique caractéristique du revêtement de ce capteur, constitue une partie importante de l'empreinte visant à discriminer l'explosif C4 de l'ex-

plosif Octogène.

Les Figures 14 et 15 représentent les empreintes olfactives des mêmes explosifs, respectivement Octogène et C4. Ces empreintes ont été obtenues avec un ensemble de capteurs similaires à ceux utilisés sur la Figure 13, ensemble auquel ont été ajoutés quatorze capteurs à polymère conducteur, soit un nombre total de vingt quatre capteurs. Sur les Figures 14 et 15, les diagrammes sont représentés sous forme d'étoile, les références 1 à 4 se rapportant aux capteurs à onde acoustique de surface, les références 5 à 10 se rapportant aux capteurs à semiconducteur, et les références 11 à 24 se rapportant aux capteurs à polymère conducteur. On constate une nette différenciation des empreintes, caractéristiques de chaque explosif.

Une huitième expérience concerne la détection et la reconnaissance des odeurs de bouchons alimentaires en liège, illustrée par les Figures 16 et 17.

Un premier et un deuxième bouchons ont été placés respectivement dans une première et une deuxième chambres d'échantillons de 60 ml chacune et chauffées à une température de 60°C durant 5 mn. Les vapeurs des deux bouchons sont ensuite transportées successivement dans une enceinte comportant six capteurs à semiconducteur. Les Figures 16 et 17 représentent respectivement les empreintes olfactives fonction du temps obtenues pour le premier bouchon et le deuxième bouchon, pendant 120 secondes. On constate une nette différence des empreintes montrant que le premier bouchon est impropre à l'utilisation ou présente un risque certain de contamination du produit enfermé par ledit bouchon, par une intensité d'odeurs plus forte et des formes d'empreinte caractéristiques des mauvaises odeurs de bouchons. Le deuxième bouchon présente une empreinte standard correcte et est apte à l'utilisation. On notera avantageusement que le procédé selon l'invention permet dans ce cas d'établir une sélection olfactive des bouchons lors de leur fabrication et évite ainsi les pertes de produits bouchés avec des bouchons défectueux et contaminés par ceux-ci, comme notamment les vins et spiritueux.

Une neuvième expérience concerne la détection et la reconnaissance des odeurs corporelles humaines.

Les odeurs corporelles sont analysées en plaçant un sujet dans une première chambre traversée par un débit d'air pur. L'air chargé des substances odorantes dégagées par le sujet traverse ensuite avantageusement une deuxième chambre substantiellement moins volumineuse, qui sert de concentrateur des composés volatils. Cette deuxième chambre peut être constituée d'un piège Ténax ou autres supports polymères absorbant. Par un réchauffage très rapide de la deuxième chambre après ladite concentration des composés volatils, le débit d'air chargé des substances odorantes du sujet est envoyé sur un ensemble de capteurs, lequel peut avantageusement comprendre une pluralité de capteurs à semiconducteur, une pluralité de capteurs à onde acoustique de surface, et une pluralité de capteurs à polymère conducteur. Les données de mesure des capteurs sont simultanément comparées à un fichier de substances odorantes de criminels ou d'individus déjà incriminés afin de reconnaître le sujet.

Il faut mentionner que la deuxième chambre n'est pas indispensable au procédé de détec-

tion et de reconnaissance des odeurs corporelles selon l'invention. En effet, l'air chargé des substances odorantes dégagées par le sujet dans la première chambre peut directement être envoyé sur les capteurs, l'utilisation d'un concentrateur ayant pour objectif notamment d'améliorer la qualité et la rapidité d'obtention de l'empreinte olfactive.

05 Une dixième expérience concerne la détection et la reconnaissance des odeurs corporelles animales.

10 Un appareil selon l'invention comprenant une pluralité de capteurs à polymère conducteur a été placé de façon à détecter les substances odorantes émanant des parties génitales d'une ju-  
ment. On obtient des empreintes olfactives caractéristiques de la période de fécondation de l'an-  
imal. Des empreintes olfactives caractéristiques de la période de fécondation d'un animal ont été  
obtenues de façon similaire en suivant les périodes de fertilité sur une vache et sur une chienne.

15 Il est possible de procéder à un test de la fertilité de la vache en mesurant les vapeurs émises par son lait. La période de fécondation induit ainsi sur le lait des composés volatils responsables d'une série de réponses caractéristiques de la fertilité de l'animal.

15 Comme on peut le constater, le champ des applications des procédés et appareils de détec-  
tion des substances odorantes selon l'invention est très étendu, les expériences décrites ci-des-  
sus n'illustrant que quelques exemples dans ce champ d'application.

On peut citer encore à titre d'exemples non limitatifs les applications des procédés et appa-  
reils selon l'invention suivantes :

- 20 - détection et mesure de l'efficacité de déodorants et des odeurs bactériennes par connexion di-  
recte d'un appareil selon l'invention sous les aisselles de différents sujets,
- évaluation du caractère plaisant ou déplaisant de l'odeur,
- diagnostic de maladies à partir de l'odeur corporelle,
- discrimination aromatique de qualités de grains et mélanges de café, suivi de processus de tor-  
réfaction,
- distinction de différentes qualités olfactives d'huiles d'olives (odeurs rances, fruitées...), conséquentes à des conditions climatologiques ou des traitements particuliers,
- mesure en continue d'atmosphères closes. Contrôle d'ambiances enfumées avec seuil d'alar-  
me éventuel (ou contrôle de ventilation) à partir d'un seuil prédéterminé d'un niveau de pollu-  
tion,
- 30 - mesure de l'intensité et de la qualité de l'odeur de granules de polyéthylène, de PVC, de sili-  
cones et autres matériaux plastiques,
- contrôle de l'odeur sur les matériaux plastiques finis et évaluation de la contribution indivi-  
duelle olfactive de chaque composant à l'odeur globale d'un habitacle (intérieur de voitures, de  
navettes...),
- 35 - contrôle des hydrocarbures et odeurs résiduelles à l'intérieur de bouteilles en plastique,
- à partir d'une viande, discrimination du sexe de l'animal d'origine.

## R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de détection des substances odorantes ou volatiles *caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes :*

• munir au moins une première (1) et une deuxième (2) enceintes respectivement de premiers et deuxièmes moyens de détection, lesdits premiers moyens de détection comprenant une pluralité

05 de capteurs gaz à semiconducteur (6), ou une pluralité de capteurs gaz à polymère conducteur (7), ou une pluralité de capteurs gaz à onde acoustique de surface (8), lesdits deuxièmes

moyens de détection comprenant une pluralité de capteurs gaz à semiconducteur (6), ou une pluralité de capteurs gaz à polymère conducteur (7), ou une pluralité de capteurs gaz à onde acoustique de surface (8), lesdits capteurs gaz à semiconducteur, capteurs gaz à polymère

10 conducteur, capteurs gaz à onde acoustique de surface possédant des propriétés électriques ou piézo-électriques sensibles aux molécules desdites substances odorantes ou volatiles,

• tester les propriétés électriques ou piézo-électriques de chacun desdits premiers et deuxièmes moyens de détection, ceux-ci étant en contact avec un débit variable contrôlé de gaz, pour effectuer une initialisation desdits premiers et deuxièmes moyens de détection avant la présence desdites substances odorantes ou volatiles,

• transporter lesdites substances odorantes ou volatiles d'un premier échantillon dans lesdites première et deuxième enceintes au moins, dans ledit débit variable contrôlé de gaz,

• mesurer les propriétés électriques ou piézo-électriques, pendant un intervalle de temps déterminé, de chacun desdits premiers et deuxièmes moyens de détection en présence dudit débit variable contrôlé de gaz comportant lesdites substances odorantes ou volatiles, relativement à ladite initialisation, pour obtenir des données qualitatives et quantitatives sur lesdites substances odorantes ou volatiles,

• nettoyer lesdits premiers et deuxièmes moyens de détection par un balayage de ces derniers avec un gaz, pour initialiser lesdits premiers et deuxièmes moyens de détection.

25 2. Procédé suivant la Revendication 1, *caractérisé en ce qu'il consiste à munir une troisième enceinte (3) de troisièmes moyens de détection, lesdits troisièmes moyens de détection comprenant une pluralité de capteurs gaz à semiconducteur (6), ou une pluralité de capteurs gaz à polymère conducteur (7), ou une pluralité de capteurs gaz à onde acoustique de surface (8).*

3. Procédé suivant la Revendication 1 ou 2, *caractérisé en ce que lesdites première (1) et deuxième (2) enceintes au moins, ou première (1) et deuxième (2) et troisième (3) enceintes au moins, sont placées en série.*

4. Procédé suivant la Revendication 1 ou 2, *caractérisé en ce que lesdites première (1) et deuxième (2) enceintes au moins, ou première (1) et deuxième (2) et troisième (3) enceintes au moins, sont placées en parallèle.*

35 5. Procédé suivant l'une quelconque des Revendications 1 à 4, *caractérisé en ce qu'il comprend au moins un enregistrement desdites données qualitatives sur lesdites substances*

odorantes ou volatiles, à un instant déterminé, pour constituer un fichier de substances odorantes ou volatiles.

6 . Procédé suivant la Revendication 5, *caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes supplémentaires suivantes :*

- transporter lesdites substances odorantes ou volatiles d'un deuxième échantillon dans lesdites première (1) et deuxième (2) enceintes au moins, dans un débit variable contrôlé de gaz,
- mesurer les propriétés électriques ou piézo-électriques, pendant un intervalle de temps déterminé, de chacun desdits premiers et deuxièmes moyens de détection en présence dudit débit variable contrôlé de gaz comportant lesdites substances odorantes ou volatiles, relativement à ladite initialisation, pour obtenir des données qualitatives et quantitatives sur lesdites substances odorantes ou volatiles,
- comparer lesdites données avec ledit fichier de substances odorantes ou volatiles, simultanément ou postérieurement aux mesures elles-mêmes, ladite comparaison s'effectuant au plus pendant la totalité dudit intervalle de temps de mesure, de manière à au moins identifier, au plus reconnaître au moyen d'un réseau de neurones, le cas échéant, les substances odorantes ou volatiles détectées.

7 . Procédé suivant l'une quelconque des Revendications 1 à 6, *caractérisé en ce qu'il comprend des moyens de séparation desdites substances odorantes ou volatiles.*

8 . Procédé suivant la Revendication 7, *caractérisé en ce que lesdits moyens de séparation comprennent un dispositif de chromatographie gazeuse.*

9 . Procédé suivant l'une quelconque des Revendications 1 à 8, *caractérisé en ce qu'il consiste à être appliqué aux drogues et/ou explosifs pour une détection et/ou une reconnaissance desdits drogues et/ou explosifs.*

10 . Procédé suivant l'une quelconque des Revendications 1 à 8, *caractérisé en ce qu'il consiste à être appliqué aux odeurs corporelles humaines, pour une identification et/ou une reconnaissance des individus.*

11 . Procédé suivant l'une quelconque des Revendications 1 à 8, *caractérisé en ce qu'il consiste à être appliqué aux odeurs corporelles humaines, pour un diagnostic des maladies humaines.*

12 . Procédé suivant l'une quelconque des Revendications 1 à 8, *caractérisé en ce qu'il consiste à être appliqué aux odeurs animales, pour une détermination de la période de fertilité desdits animaux et/ou pour un diagnostic des maladies desdits animaux.*

13 . Procédé suivant l'une quelconque des Revendications 1 à 8, *caractérisé en ce qu'il consiste à être appliqué aux bouchons alimentaires, pour une discrimination et/ou une sélection qualitative desdits bouchons.*

14 . Procédé suivant l'une quelconque des Revendications 1 à 8, *caractérisé en ce qu'il consiste à être appliqué aux substances alimentaires, pour une discrimination et/ou une comparaison qualitative et/ou un diagnostic de comestibilité, desdites substances alimentaires.*

15. Procédé suivant l'une quelconque des Revendications 1 à 8, *caractérisé en ce qu'il consiste à être appliqué aux parfums et/ou cosmétiques, pour une appréciation des caractéristiques desdits parfums et/ou cosmétiques.*

16. Procédé suivant l'une quelconque des Revendications 1 à 8, *caractérisé en ce qu'il 05 consiste à être appliqué aux substances toxiques, pour une détermination et/ou une surveillance d'un niveau de pollution.*

17. Procédé suivant l'une quelconque des Revendications 1 à 8, *caractérisé en ce qu'il consiste à être appliqué aux matériaux plastiques, pour une évaluation d'une contribution olfactive individuelle de chaque composant desdits matériaux plastiques à l'odeur globale desdits 10 matériaux plastiques, et/ou pour un contrôle de l'odeur globale desdits matériaux plastiques.*

1/8

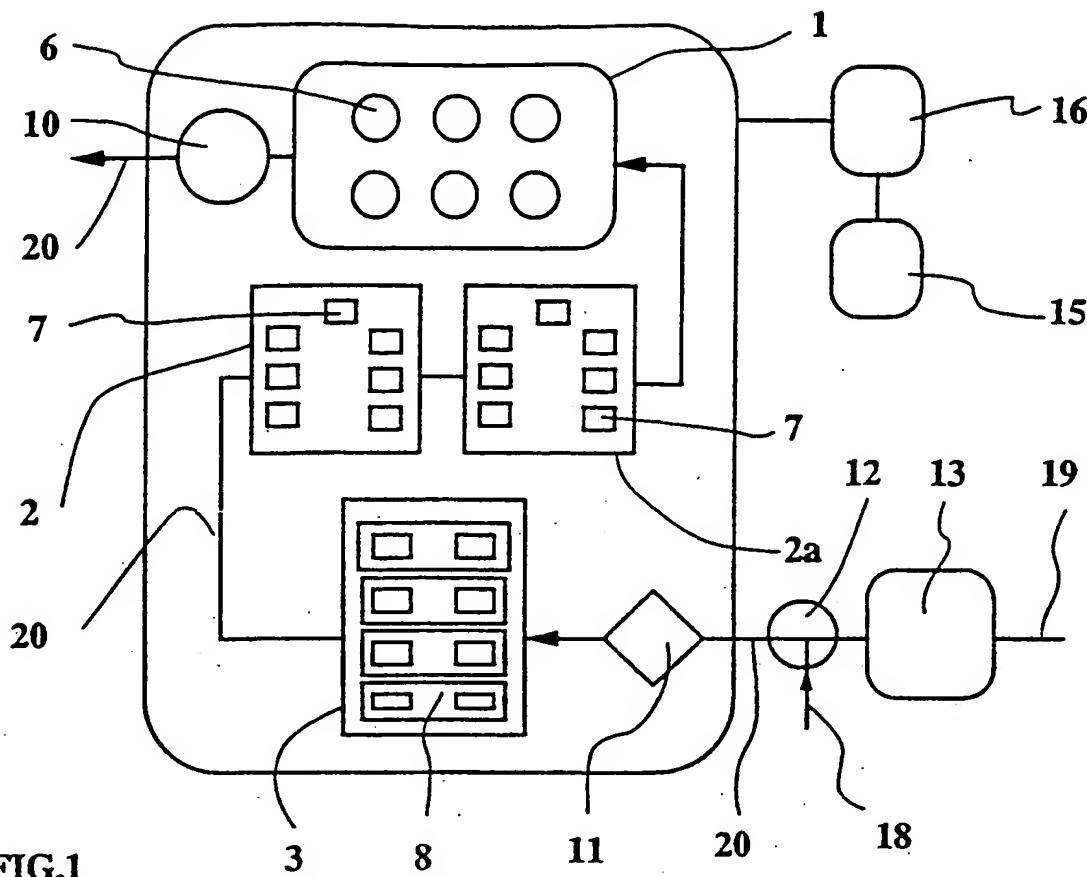


FIG.1

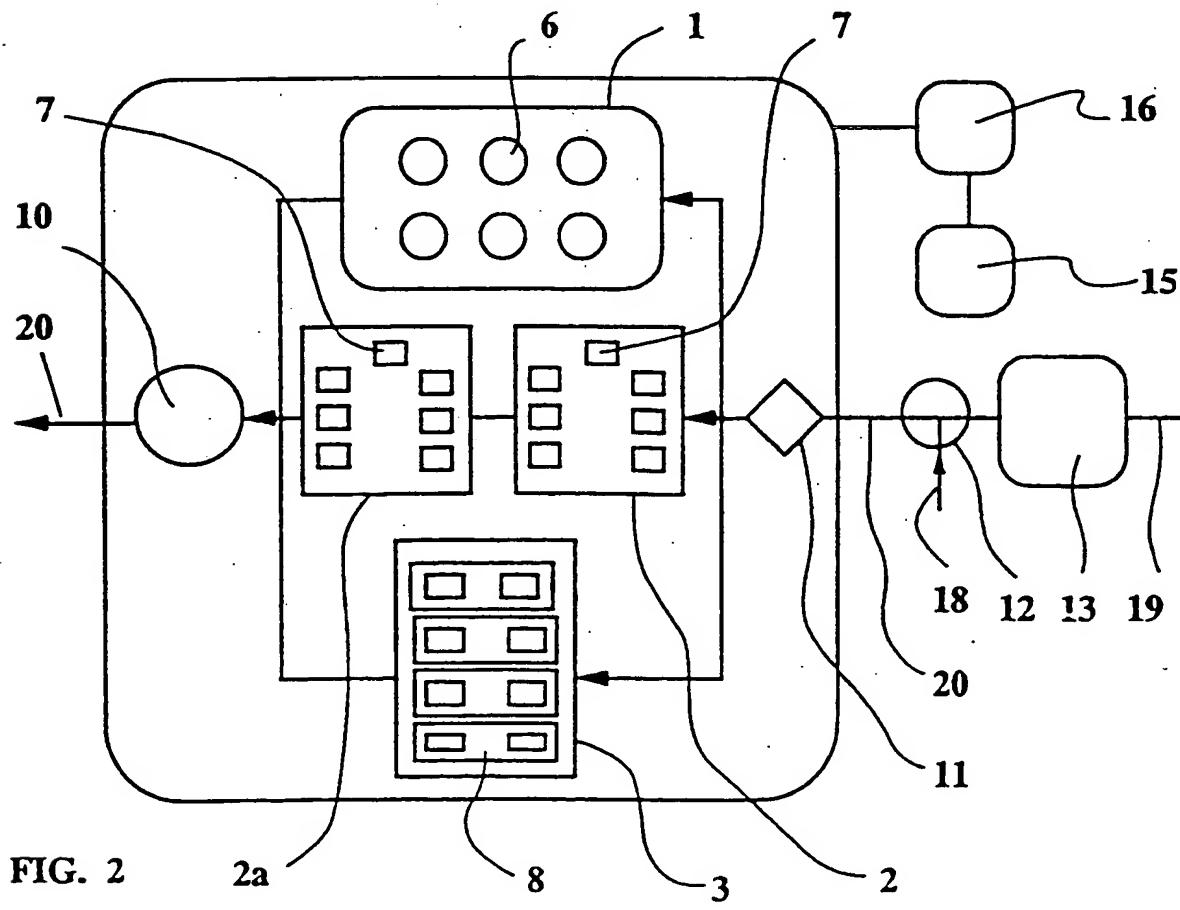
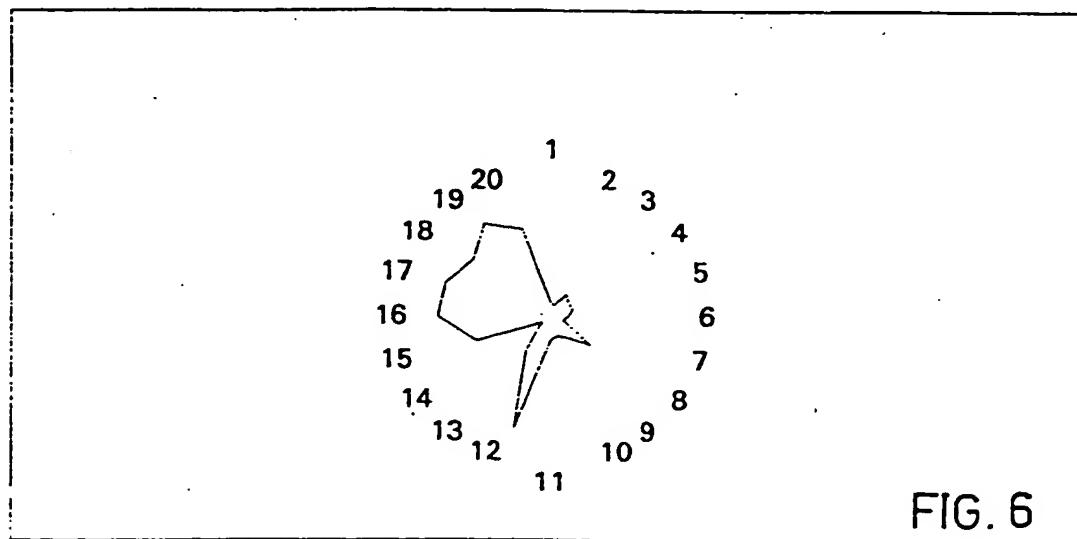
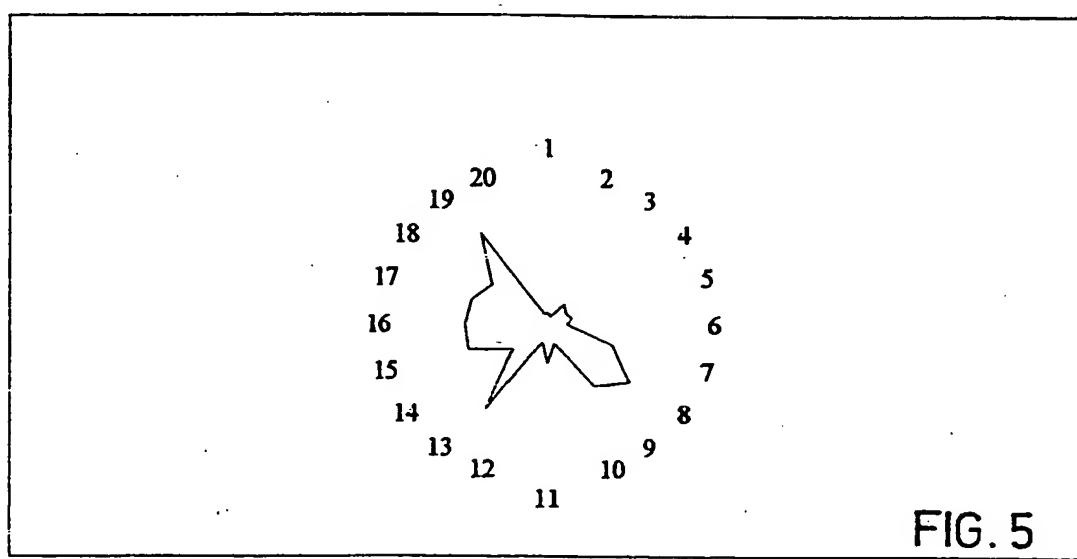
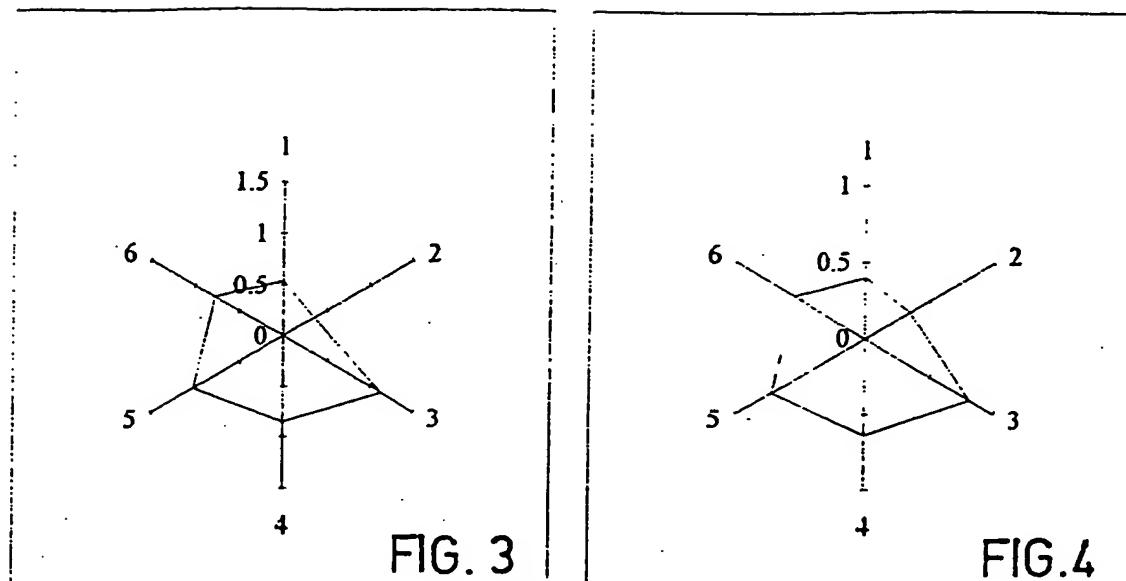


FIG. 2

2/8



3/8

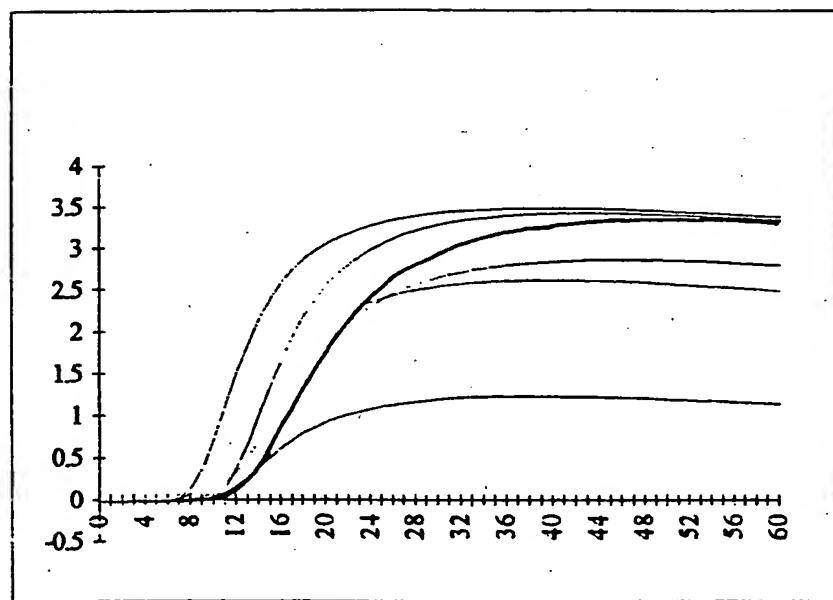


FIG. 7

4/8

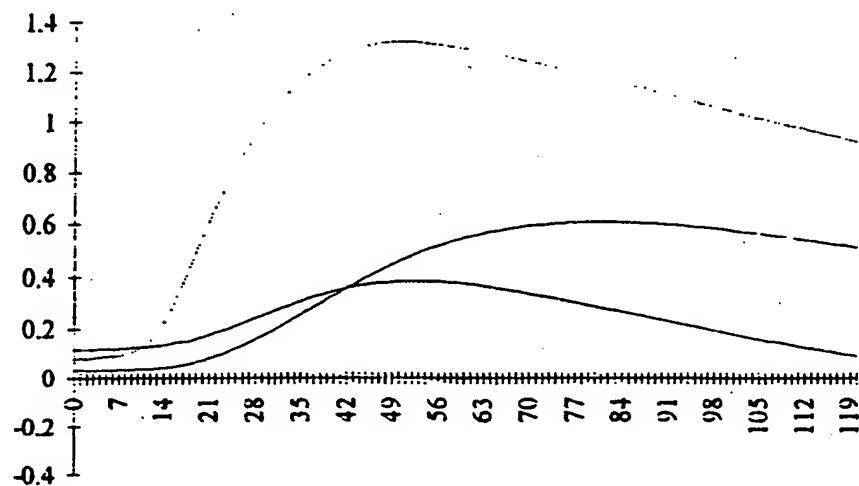


FIG. 8

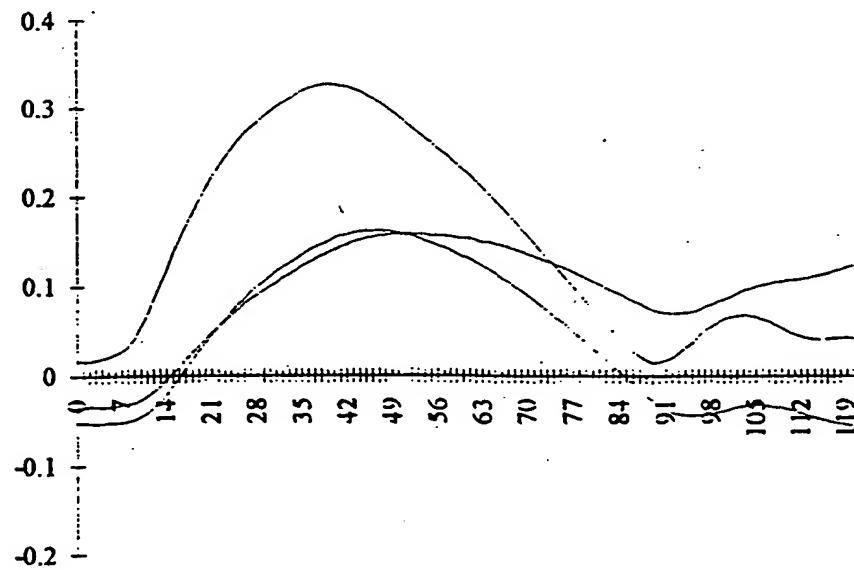
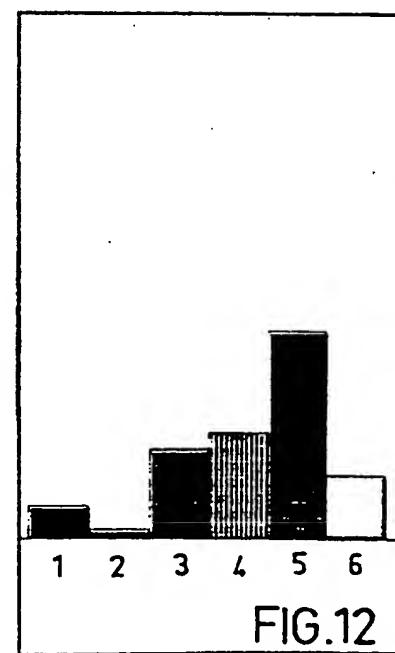
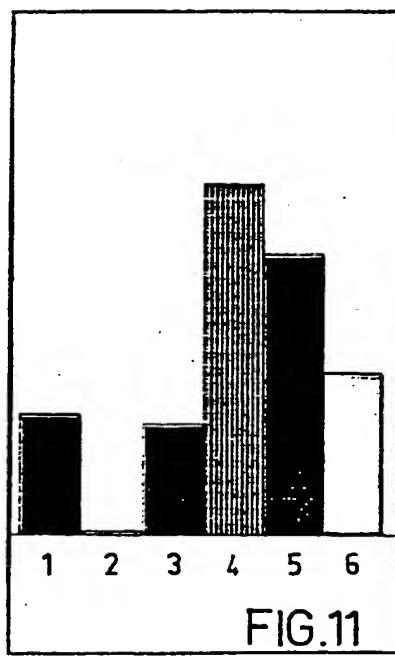
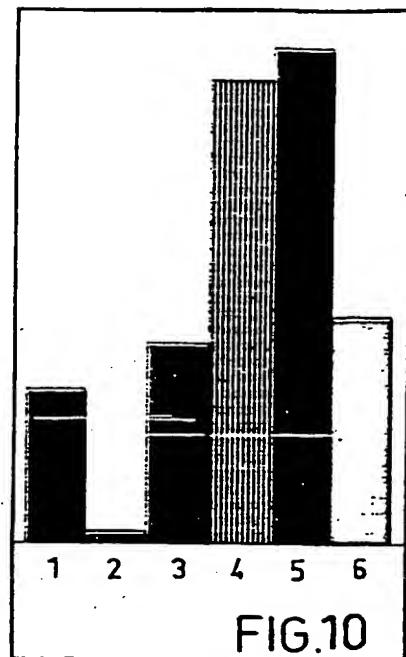


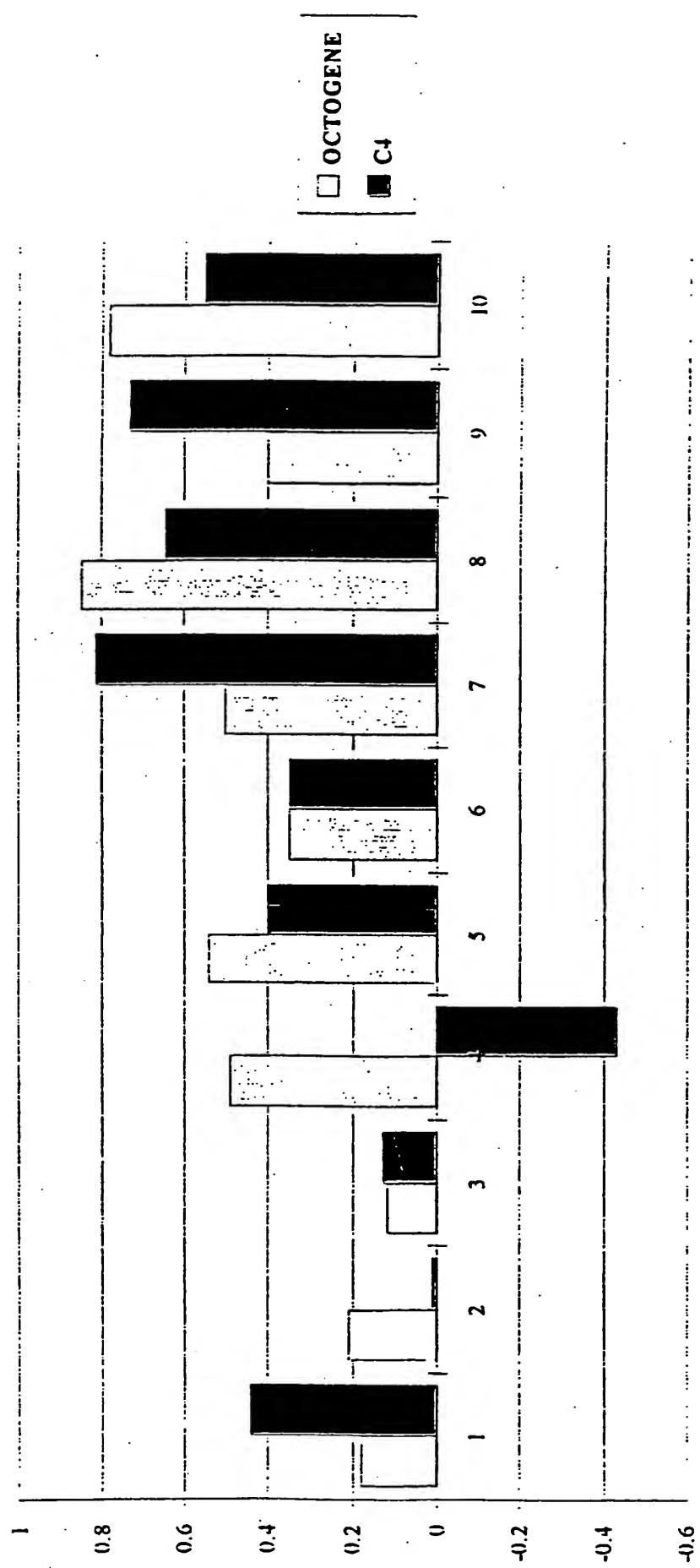
FIG. 9

5/8

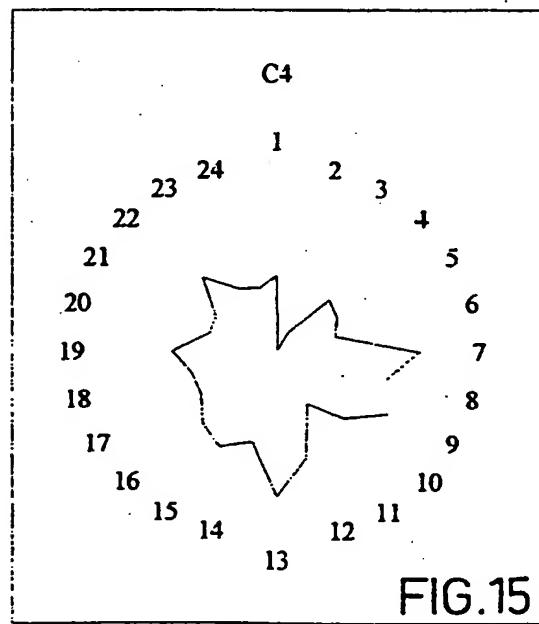
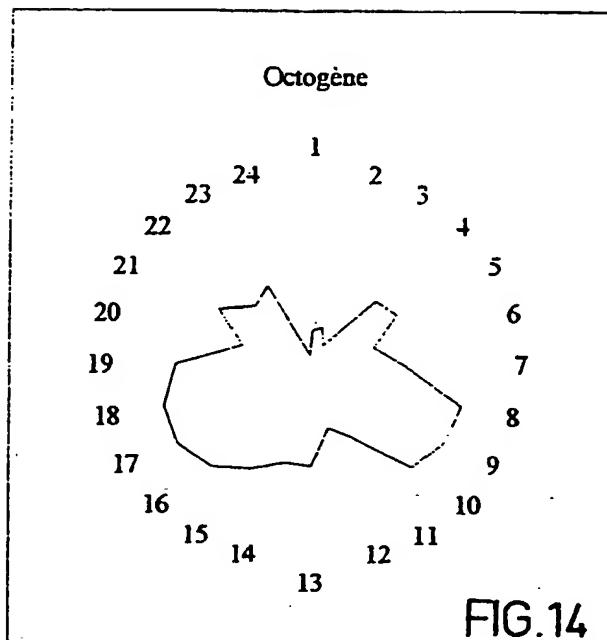


6/8

FIG. 13



7/8



8/8

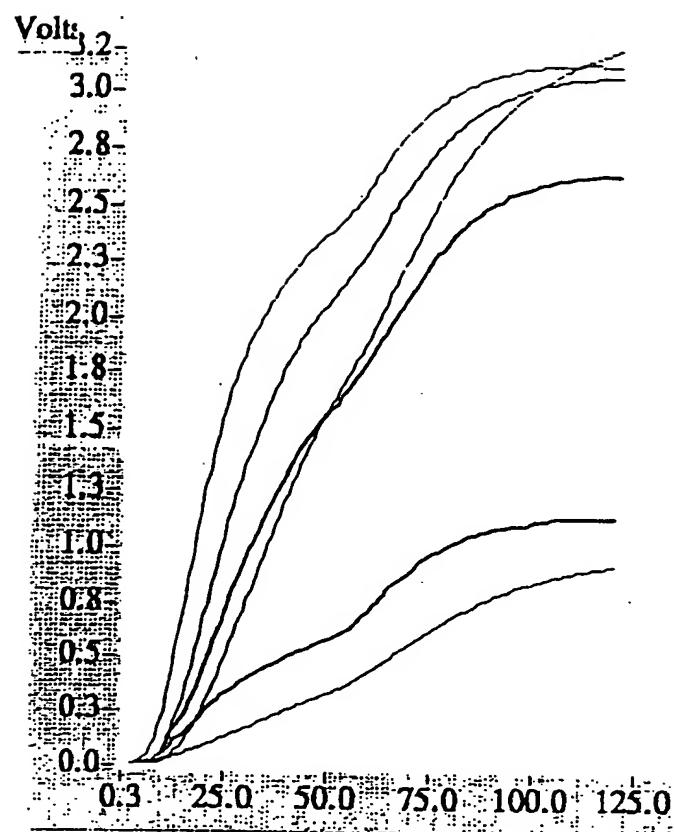


FIG.16

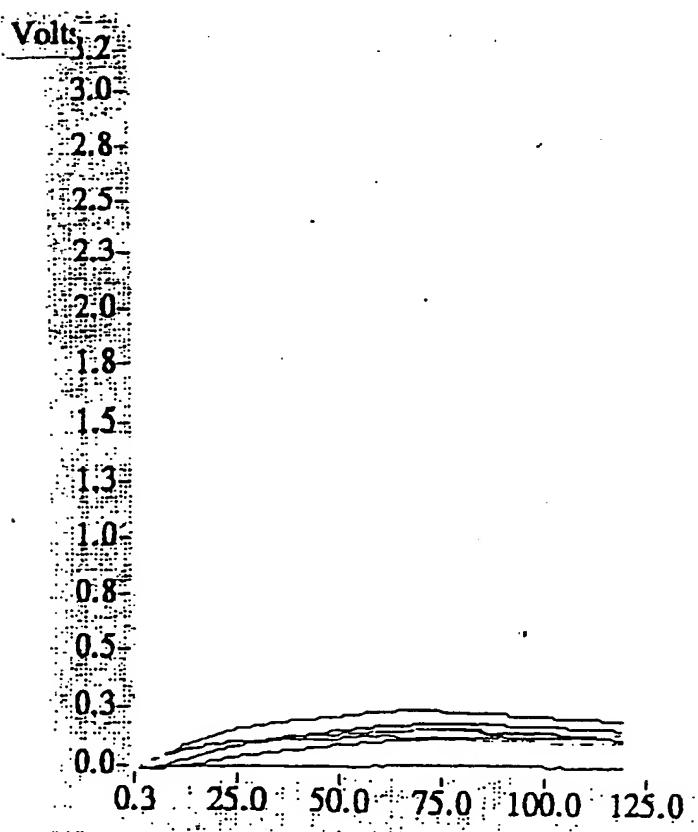


FIG.17

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/FR 94/01085A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 G01N33/00

BEST AVAILABLE COPY

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 239 233 (WAKABAYASHI & CO.) 30 September 1987 see the whole document ---	1-17
A	EP,A,0 431 910 (G.E.C.) 12 June 1991 see abstract; claims 2-7 ---	1-17
A	TRAC, TRENDS IN ANALYTICAL CHEMISTRY, vol.11, no.2, February 1992, AMSTERDAM, NL pages 61 - 67, XP247333 K. C. PERSAUD see page 66, right column ---	9-17

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 January 1995

Date of mailing of the international search report

08.02.95

## Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl

## Authorized officer

Brison, O

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/FR 94/01085
--

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	IEE PROCEEDINGS G. ELECTRONIC CIRCUITS & SYSTEMS, vol.137, no.3, June 1990, STEVENAGE GB pages 197 - 204, XP125837 H. V. SHURMER see page 199, last paragraph - page 201 ---	1
A	WO,A,90 08314 (THE BOEING CO.) 26 July 1990 see abstract; figure 4 ---	1
A	EP,A,0 398 687 (WAKABAYASHI & CO.) 22 November 1990 see the whole document ---	1
A	EP,A,0 317 299 (K. EHARA) 24 May 1989 see the whole document ---	1
A	GB,A,2 155 185 (US DEPARTMENT OF ENERGY) 18 September 1985 see the whole document ---	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application no.

PCT/FR 94/01085

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0239233	30-09-87	JP-A-	62222154	30-09-87
		JP-A-	62287141	14-12-87
		JP-A-	62299752	26-12-87
		US-A-	4770027	13-09-88
EP-A-0431910	12-06-91	AT-T-	108019	15-07-94
		DE-D-	69010315	04-08-94
		DE-T-	69010315	27-10-94
		GB-A, B	2239094	19-06-91
		JP-A-	6265499	22-09-94
		US-A-	5239483	24-08-93
WO-A-9008314	26-07-90	US-A-	4895017	23-01-90
		CA-A-	2007223	23-07-90
EP-A-0398687	22-11-90	JP-A-	2306150	19-12-90
		AU-B-	629934	15-10-92
		AU-A-	5570590	22-11-90
		CA-A-	2017207	19-11-90
		US-A-	5090232	25-02-92
EP-A-0317299	24-05-89	JP-A-	1131444	24-05-89
		CA-A-	1330720	19-07-94
		DE-D-	3887644	17-03-94
		DE-T-	3887644	15-09-94
		US-A-	4884435	05-12-89
GB-A-2155185	18-09-85	US-A-	4670405	02-06-87
		CA-A-	1237771	07-06-88
		DE-A-	3507386	05-09-85
		FR-A-	2560684	06-09-85
		JP-A-	60205351	16-10-85
		US-A-	5106756	21-04-92
		US-A-	4888295	19-12-89

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 G01N33/00

## BEST AVAILABLE COPY

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERÉS COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications vistées
A	EP,A,0 239 233 (WAKABAYASHI & CO.) 30 Septembre 1987 voir le document en entier	1-17
A	EP,A,0 431 910 (G.E.C.) 12 Juin 1991 voir abrégé; revendications 2-7	1-17
A	TRAC, TRENDS IN ANALYTICAL CHEMISTRY, vol.11, no.2, Février 1992, AMSTERDAM, NL pages 61 - 67, XP247333 K. C. PERSAUD voir page 66, colonne de droite	9-17

 Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antricur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 Janvier 1995

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08 02 95

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Td. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,

Fonctionnaire autorisé

Rricon N

## C(uite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Category	Identification des documents ci-dessous, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	No. des revendications visées
A	IEE PROCEEDINGS G. ELECTRONIC CIRCUITS & SYSTEMS, vol.137, no.3, Juin 1990, STEVENAGE GB pages 197 - 204, XP125837 H. V. SHURMER voir page 199, dernier alinéa - page 201 ---	1
A	WO,A,90 08314 (THE BOEING CO.) 26 Juillet 1990 voir abrégé; figure 4	1
A	EP,A,0 398 687 (WAKABAYASHI & CO.) 22 Novembre 1990 voir le document en entier ---	1
A	EP,A,0 317 299 (K. EHARA) 24 Mai 1989 voir le document en entier ---	1
A	GB,A,2 155 185 (US DEPARTMENT OF ENERGY) 18 Septembre 1985 voir le document en entier -----	1

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No.  
PCT/FR 94/01085

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
EP-A-0239233	30-09-87	JP-A- 62222154 JP-A- 62287141 JP-A- 62299752 US-A- 4770027	30-09-87 14-12-87 26-12-87 13-09-88	
EP-A-0431910	12-06-91	AT-T- 108019 DE-D- 69010315 DE-T- 69010315 GB-A,B 2239094 JP-A- 6265499 US-A- 5239483	15-07-94 04-08-94 27-10-94 19-06-91 22-09-94 24-08-93	
WO-A-9008314	26-07-90	US-A- 4895017 CA-A- 2007223	23-01-90 23-07-90	
EP-A-0398687	22-11-90	JP-A- 2306150 AU-B- 629934 AU-A- 5570590 CA-A- 2017207 US-A- 5090232	19-12-90 15-10-92 22-11-90 19-11-90 25-02-92	
EP-A-0317299	24-05-89	JP-A- 1131444 CA-A- 1330720 DE-D- 3887644 DE-T- 3887644 US-A- 4884435	24-05-89 19-07-94 17-03-94 15-09-94 05-12-89	
GB-A-2155185	18-09-85	US-A- 4670405 CA-A- 1237771 DE-A- 3507386 FR-A- 2560684 JP-A- 60205351 US-A- 5106756 US-A- 4888295	02-06-87 07-06-88 05-09-85 06-09-85 16-10-85 21-04-92 19-12-89	